

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-155187

(43)Date of publication of application : 17.06.1997

(51)Int.Cl.

B01J 20/20

B01D 53/40

C01B 31/08

(21)Application number : 07-323244

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 12.12.1995

(72)Inventor : IMAMURA RYOHEI

IIZUKA SAKAE

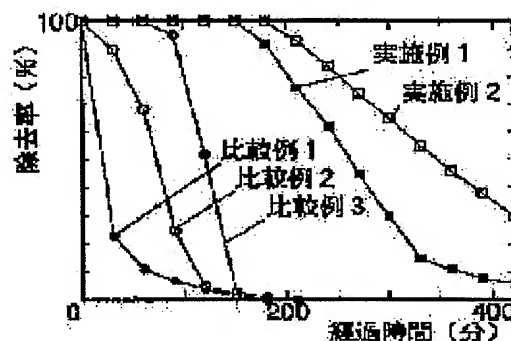
OTANI ASAO

(54) ACTIVATED CARBON FOR ADSORBING ACIDIC GAS AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently keep high removing ratio over a long period of time in acidic gas.

SOLUTION: Activated carbon carbonated and activated in the presence of an alkali chemical agent and having an alkali metal component and/or an alkaline earth metal component supported thereon contains 1-30wt.% of the alkali metal component and/or the alkaline earth metal component in terms of metal per the total quantity. This activated carbon is produced by uniformly mixing an activated carbon precursor org. substance and an alkali metal compd. and/or an alkaline earth metal compd. and subsequently carbonating and activating the resulting mixture by baking.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-155187

(43) 公開日 平成9年(1997)6月17日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|---------|
| B 0 1 J | 20/20 | | B 0 1 J 20/20 | D |
| B 0 1 D | 53/40 | | C 0 1 B 31/08 | A |
| C 0 1 B | 31/08 | | B 0 1 D 53/34 | 1 1 8 Z |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-323244

(22) 出願日 平成7年(1995)12月12日

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目15番1号

(72) 発明者 今村 良平

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 飯塚 栄

東京都江東区亀戸9丁目15番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 大谷 朝男

群馬県桐生市天神1丁目5番1号

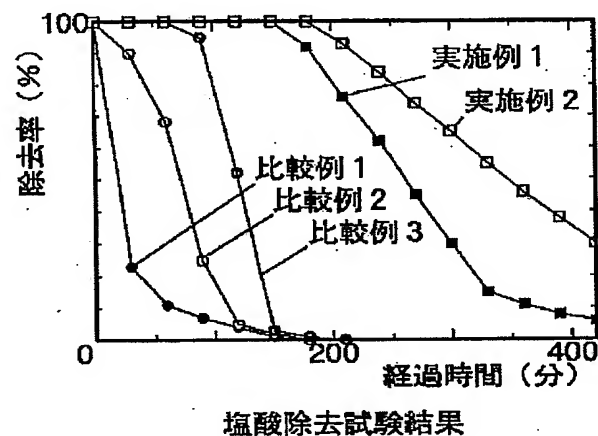
(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 酸性ガス吸着用活性炭およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸性ガス中において効率良くかつ長期に亘って高い除去率を維持する活性炭およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 アルカリ薬剤の存在下で炭素化および賦活されたアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属の成分を担持した活性炭であって、かつアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属の成分を金属換算で、全量当たり1~30重量%含有する。この活性炭を製造するには、活性炭前駆体有機物とアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属の化合物とを均一に混合処理した後、次いで焼成により炭素化し、賦活処理する



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ薬剤の存在下で炭素化および賦活されたアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の成分を担持した活性炭であって、かつアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の成分を金属換算で、全量当たり1～30重量%含有することを特徴とする酸性ガス吸着用活性炭。

【請求項2】 アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の成分を担持した活性炭は繊維状である請求項1に記載の酸性ガス吸着用活性炭。

【請求項3】 活性炭前駆体有機物とアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の化合物とを均一に混合処理した後、焼成により炭素化し、賦活処理すること、を特徴とする請求項1または2に記載の酸性ガス吸着用活性炭の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硫化水素、塩酸、フッ酸、硝酸、酢酸、リン酸、硫酸等の酸性ガスの吸着除去に有用な活性炭、さらに詳しくは、活性炭にアルカリ金属またはアルカリ土類金属の成分を担持した酸性ガス吸着除去用活性炭およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、悪臭ガスの吸着除去方法としては、種々の方法が知られている。例えば、アンモニア、アミン類、有機酸などの悪臭成分を水に溶解除去する水洗浄法、酸やアルカリの水溶液に悪臭成分を反応吸収させる薬液吸収法、活性炭やイオン交換樹脂などの吸着剤による物理的あるいは化学的吸着法、650℃以上の温度で燃焼分解させる直接燃焼法、白金触媒などを用いて約300～400℃で酸化分解させる触媒酸化法、芳香性成分を用いて悪臭成分を隠蔽させるマスキング法、微生物や酵素製剤などを用いる生化学的方法などがある。これらの中で化学的並びに物理的に多機能な物性を持つ活性炭による物理吸着法が最も一般的な方法である。活性炭は多くの有機物の吸着には有効であるが、アンモニアや硫化水素のような低分子の極性ガス、塩酸、フッ酸、硝酸、酢酸、リン酸、硫酸等の酸性ガスに対しては吸着能力が低く、容易に吸着飽和に達する。

【0003】現在、活性炭を用いた塩酸、フッ酸、硝酸、酢酸、リン酸、硫酸、硫化水素等の酸性ガスの脱臭法は、活性炭にアルカリ薬剤を添着した活性炭を用いる方法（特開昭52-63882号公報、特開昭54-35188号公報、特開昭56-144727号公報）、アルカリ金属化合物を金属として0.025～1重量%含有した活性炭を水蒸気および／または炭酸ガス含有不活性ガス雰囲気中450～700℃で処理した活性炭を用いる方法（特公昭58-14363号公報）、アミノ基含有有機化合物を担持した活性炭を用いる方法（特開平6-7634号公報）、炭化性樹脂を酸化性ガスで炭

化賦活処理した後、さらに非酸化性ガスで賦活処理した表面酸性度が 4×10^{-4} モル/g以下である活性炭を用いる方法（特開平6-219720号公報）、水酸化カルシウムと活性炭を主成分とする材料に有機高分子化合物と水を混合し、混練、成型後に酸素含有ガス中で熱処理した活性炭を用いる方法（特開平2-268829号公報）等が知られているが、いずれも満足する結果が得られていない。特に、活性炭にアルカリ薬剤を添着したものは、吸着性能が急激に劣化する傾向があり、これは添着タイプの活性炭は細孔表面まで薬剤が担持されないか、または、担持されてとしても逆に細孔が薬剤によって塞がれるなどが原因と思われる欠点があるのみならず、添着処理に手間がかかる。また、アルカリ化合物を0.025～1重量%含有する活性炭を熱処理したものは、アルカリ担持量が少なく、かつアルカリ金属化合物自体が活性炭に均質に存在しないため、微量ガスの除去には有効ではあるが、しかしながら、容易に吸着飽和に達すると共に、高レベルのガスの汚染に対しては対処できない。

【0004】一方、活性炭原料にアルカリ金属化合物を0.001～1重量%含有させ、賦活処理を施した活性炭（特開昭54-78395号公報）、石炭または石炭コークスからなる活性炭原料に対して、重量比で1～5倍の含水水酸化カリウムを加え、賦活処理を施した活性炭も知られている（アロマティックス、谷津律男、音羽利郎、白石守、田中信義、44（1992）14.）。これら従来技術において、活性炭原料へのアルカリ金属化合物の添加は、「活性炭の細孔容積或いは、比表面積を増大させるため」のアルカリ金属化合物の添加である。これは、賦活時にアルカリ金属蒸気が炭素層間を押し広げて侵入し、より賦活効果を高めるように作用するのを期待したものであって、本発明の様に、活性炭にアルカリ金属化合物を事前かつ積極的に担持し、それに基づく酸性ガスの吸着機構に着目したものではない。

【0005】本発明は、上記従来技術のように、活性炭原料にアルカリ金属化合物および／またはアルカリ土類金属化合物を特定範囲で添加し、炭化、賦活処理を施したものであるが、本発明では、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の成分が活性炭表面、細孔表面を問わず、活性炭中に均質に存在するものであり、このようなものはこれまで知られていない。

【0006】現在、粒状活性炭、粉末活性炭に次ぐ活性炭として繊維状活性炭（Activated Carbon Fiber）が工業化されている。これは直径10～30μmの繊維状をしており、粒状活性炭との大きな相違点はミクロポアが主体であることで、このことが被吸着分子に対する吸着速度が速いことに起因する。比表面積は2500m²/gの物もあるが、一般的には1000～2000m²/gの高比表面積を有し、そして弾性率や強度といった機械的特性を兼ね備えた細い繊維状という形態から加工性

に優れ、従来の活性炭と比較し、様々な形態への加工が可能にしている。しかし、この種の繊維状活性炭は、特に薬剤を添着すると著しく比表面積の低下がみられ、本来的特徴が損なわれる欠点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、叙上の事実に鑑み、酸性ガス吸着用活性炭を鋭意研究した結果、活性炭前駆体に予めアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の成分を金属換算で、1～30重量%存在させて焼成炭化し、賦活処理したものは、活性炭の細孔容積や比表面積等の物理特性を変化させることなく、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の成分が活性炭中に均質に存在し、酸性ガス中において効率良くかつ長期に亘って高い除去率を維持することを知見し、本発明を完成させた。従って、本発明は改良された酸性ガス吸着用活性炭およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明が提供しようとする酸性ガス吸着用活性炭は、アルカリ薬剤の存在下で炭素化および賦活されたアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の成分を担持した活性炭であって、かつアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の成分を金属換算で、全量当たり1～30重量%含有することを構成上の特徴とする。さらに、本発明が提供しようとする酸性ガス吸着用活性炭の製造方法は、活性炭前駆体有機物とアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の化合物とを均一に混合処理した後、次いで焼成により炭素化し、賦活処理することを構成上の特徴とする。本発明の酸性ガス吸着用活性炭の特徴は、活性炭従来の細孔と高比表面積を有し、かつ活性炭単独では吸着性能の劣る硫化水素、塩酸、硝酸、フッ酸、硫酸、リン酸、酢酸等の酸性ガスを効果的に吸着すると共に、長時間に渡って優れた脱臭能力を発揮するところにある。特に、繊維状にあっては、速い吸着速度で酸性ガスを吸着すると共に、様々な形態への加工が可能である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係る酸性ガス吸着用活性炭は、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の成分を担持した活性炭（以下、アルカリ金属成分担持活性炭）ではあるが、従来のような活性炭にあとからアルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物を吸着させて含有するいわゆる「添着タイプ」のアルカリ金属成分担持活性炭とは基本的に異なる。

【0010】すなわち、本発明におけるアルカリ金属成分担持活性炭はアルカリ薬剤の存在下で炭素化および賦活されたものである。ここで、アルカリ薬剤の存在下で、炭素化および賦活するとは、後述するように活性炭の前駆体である有機化合物とアルカリ金属および／また

はアルカリ土類金属の化合物との混合物を常法により炭素化および賦活処理を施したものであって、アルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の成分（以下、アルカリ金属成分）が活性炭の製造工程の当初から、原料として使用して、結果的かつ必然的に活性炭中で均質に存在しているものである。換言すれば、活性炭の製造段階でアルカリ金属成分を担持させ化学的に変性させた活性炭とすることができる。

【0011】また、アルカリ金属成分の活性炭中の含有量は、活性炭の製造条件や吸着用途等によって様ではないけれども金属換算で、通常1～30重量%、好ましくは3～25重量%、特に好ましくは5～20重量%の範囲にある。この理由は、約1重量%以下では大気環境中での酸性ガスに対する吸着効果の改善が不十分であり、一方、約30重量%以上では活性炭の物性劣化、例えば、繊維状にあっては弾性、強度の劣化など好ましくない傾向を示すからである。

【0012】なお、本発明において、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のほかにも所望により、遷移金属中のCu、Mn、Fe、Co、Ni、Ag、Zn、Pt、Pd等の金属成分を一種または二種以上を担持させることも可能であり、このような変性活性炭は、複合汚染の大気の浄化に有効である。特に、Agを担持させることによって、抗菌性も併せて発揮させることも出来る。

【0013】本発明に係る酸性ガス吸着用活性炭は、使用目的によって、粉体、または成型体のいずれであつてもよい。粉体の粒度は特に限定するものではなく、また、成型体にあつても顆粒状、繊維状、ハニカム体など任意の形態を採りうる。しかし、経済的な面を除けば繊維状活性炭が最も好ましいと言える。

【0014】本発明に係る酸性ガス除去用の活性炭と従来の添着タイプの活性炭の相違は、その比表面積や細孔容積などの物理特性および化学成分の存在状態を観察分析することにより識別することができる。すなわち、本発明のものは、担持してない活性炭（ブランク）が本来有する比表面積や細孔容積と同等または若干低くなる程度であるのに比べて、添着タイプのものは、それらが著しく低下している。よって、本発明のものは薬剤成分が炭素成分と均質に物理、化学的に結合したような状態で存在しているのに対し、添着タイプのものは、担持薬剤と炭素成分とが表面的かつ不均質に存在している。

【0015】酸性ガス吸着用活性炭が対象とする被吸着分子は硫化水素、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン硫黄酸化物等の各種硫黄化合物、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸および酢酸、酪酸、吉草酸、イソ吉草酸等の脂肪族カルボン酸等の酸性ガスに優れた効果を発揮する。さらに、Cu、Mn等を併用担持することにより、例えば、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、窒素酸化物等の窒素化合物、ホルムアルデヒ

ド、アセトアルデヒド、プロピオアルデヒド等のアルデヒド類、インドール、スカトール等のインドール類、フェノール類、エチレン類の不飽和炭化水素、イソプロピルアルコール等のアルコール類、下水臭、動物臭、その他有機系ガスの吸着に効果が認められる。

【0016】かかる酸性ガス用活性炭の製造方法は、活性炭前駆体有機物とアルカリ金属成分を含有するアルカリ薬剤とを均一に混合処理する原料調製工程と、得られる原料混合物を焼成炭素化および賦活処理する工程より基本的に成る。

【0017】活性炭前駆体有機物は特に限定はなく、従来より公知の活性炭素材として用いられる有機物質であれば、いずれも適用することができる。例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂の如き熱硬化性樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリビニルアルコール、澱粉、セルロース、メチルセルロース、モミガラ、ヤシガラ、タール成分、石炭、木材チップ、廃タイヤ等の1種または2種以上が挙げられ、これらのうち、下記の如き所望の有機溶媒に実質的に溶解する炭素原料が好ましい。

【0018】次に、アルカリ薬剤としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba等の熱分解性のアルカリ金属成分含有物質であれば特に限定するものではないが、例えば、炭酸水素塩、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ハロゲン化物、水酸化物等の無機塩、ギ酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、安息酸塩、フェノール類の塩、スルホン酸類の塩等の有機酸塩等が挙げられるが、無機塩であれば硝酸塩、ハロゲン化物の如き揮発性塩類、酢酸塩の如き有機酸の塩類が好ましく、その水溶液または、メタノール、エタノール、アセトン、ベンゼンの如き所望の有機溶媒を用いた溶液状態で使用する。従って、特に有機酸の塩が好ましい。なお必要に応じ、Cu、Mn、Fe、Co、Ni、Ag、Zn、Pt、Pbイオンを含有する上記と同様な金属塩を同様な溶液状態で併用しても差し支えない。

【0019】これら原料を所望の容器内にて混合し、均一な原料混合物を得ことが肝要である。従って、原料系を所望の溶媒に実質的に溶かして液化することが特に望ましいが、所望の溶媒に溶けない不均一原料においては、例えば溶媒に溶けない炭素原料にあつてはアルカリ溶液を浸漬または添加した後、攪拌等を施しながら、よく混合して吸着、含浸処理する。次いで、溶媒を分離除去した後、得られる調合物を常法により炭素化および賦活処理を施して活性炭とする。この場合、活性炭素繊維にあつては原料調合物を紡糸した後、炭素化および賦活することが好ましい。炭素化条件は、特に限定するものではなく、例えば窒素ガスの如き非酸素ガス気流中で600～800℃の温度下で焼成することにより行われ、本発明において、特に常法と異なる手段をとる必要はな

い。また、賦活化条件についても、特に限定するものではない。例えば、窒素ガスをキャリアガスとする水蒸気や炭酸ガスの場合では600～800℃、酸素ガスの場合では400～700℃の温度下で処理することにより行われる。本発明に係る酸性ガス吸着用活性炭は、従来の活性炭が吸着剤として用いられる分野へすべて用いることができるのは当然であるが、特に薄い汚染ガスの除去あるいは高レベルの汚染ガスの除去に対応できなかった分野へ効果的に適用することができる。

10 【0020】

【作用】本発明に係る酸性ガス吸着用活性炭はアルカリ薬剤を含有する有機物を炭素化および賦活して得られるアルカリ金属成分担持活性炭を有効成分とする。従って、従来の活性炭にアルカリ金属の化合物を添着させたものと本質的に異なり、アルカリ薬剤の添着により細孔を塞ぐことなく、担持されたアルカリ金属成分は活性炭表面および細孔表面を問わず活性炭中に均質に存在し、活性炭本来の細孔と比表面積を有する。

【0021】本発明におけるアルカリ金属成分の活性炭中での存在形態は、明らかではないが、アルカリ金属の金属単体、金属酸化物、炭酸塩等の状態で活性炭中に存在していると考えられる。また、酸性ガスの詳細な吸着機構の詳細は必ずしも明らかでないが、平衡水分の存在下でアルカリ金属成分と酸性ガスとの反応が促進される一方、活性炭の高い比表面積に基づく吸着固定とが相俟って酸性ガスの吸着が高機能的に行われるものと考えられる。

【0022】よって、活性炭単独では吸着性能の劣る硫化水素、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン硫黄酸化物等の各種硫黄化合物、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸および酢酸、酪酸、吉草酸、イソ吉草酸等の脂肪族カルボン酸等の酸性ガスを効果的に吸着する。従って、本発明の酸性ガス吸着用活性炭は、低濃度汚染物質だけでなく高濃度汚染物質においても、長期間優れた脱臭能力を発揮する。特に、繊維状にあつては、速い吸着速度で酸性ガスを吸着すると共に、様々な形態への加工が可能である。

【0023】

【実施例】以下、本発明につき、さらに具体的に説明するために実施例および比較例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

実施例1～2

ノボラック型フェノール樹脂（群栄化学工業（株）社製品）100重量部をメタノール400重量部に溶解してフェノール樹脂のメタノール溶液を得た。一方、酢酸カリCH₃COOKのメタノール溶液を調製し、その所定量を各フェノール-メタノール溶液に混合し、十分攪拌した。次いで、ロータリーエバポレーター減圧乾燥によって、メタノールを除去してK含有フェノール樹脂を得る。次いで、得られた各K含有フェノール樹脂を常法に

より遠心紡糸（直径14 μ m）してフェノール樹脂繊維を得た。得られた上記繊維をホルムアルデヒドに20分間浸漬させた後、昇温速度0.5℃/分で95℃まで加熱し、8時間保持して硬化させた。得られた硬化繊維をカーボクロスに包み、横型管状炉にて窒素気流中、昇温速度5℃/分で700℃まで加熱し30分間保持して焼成し、炭素化した。次いで、窒素ガスをキャリアガスとして水蒸気に切り替え700℃で1.5時間保持して賦活処理し、カリウム金属成分担持活性炭繊維を得た。

【0024】比較例1

酢酸カリメタノール溶液を使用しない以外は実施例1と全く同様な操作と条件にて活性炭繊維を得た。

【0025】比較例2

*

表 1

| 測定項目 | 実施例 | | 比較例 | | |
|-----------------------------|------|------|------|-----|------|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 |
| K含有率 (重量%) | 5.1 | 10.2 | ND | 5.7 | 0.12 |
| 比表面積 (m ² /g) | 1265 | 1218 | 1312 | 785 | 1321 |

【0029】＜脱臭試験＞試験カラム（直径25mm ϕ ）に実施例1～2および比較例1～3で得られた5つの活性炭繊維試料1.5gをそれぞれ充填した。次いで、酸性ガスを大気で希釈して30ppmに調整して下記の測定条件で通過させた。このときの温度、湿度はそれぞれ20℃、15～20%とほぼ一定になるようにした。この時のカラムの入口、出口のガス濃度を測定し、ガス吸着率を求め、結果を図1に示した。

【0030】測定条件

| | |
|--------|-----------------------|
| 空間速度 | 25000hr ⁻¹ |
| 測定ガス | 塩酸 |
| 測定方法 | ガス検知管法 |
| 希釈ガス | 大気 |
| ガス濃度 | 約30ppm |
| カラム | 直径25mm、長さ300mm |
| 試料充填層高 | 49mm |
| 温度 | 18.9～20.5℃ |
| 湿度 | 15～20% |
| ガス流量 | 10リットル/分 |
| 面風速 | 0.34m/秒 |

【0031】図1から判るように、アルカリ金属を含有しない比較例1、アルカリ金属を添着した比較例2およびアルカリ金属の含有量の少ない比較例3においては、時間の経過とともに塩酸除去率が急激に低下する。これに対して本発明の実施例1および2の活性炭繊維は、長時間の使用においても塩酸除去率の低下は少なかった。

【0032】実施例3

* 比較例1で得られた活性炭繊維100重量部を20重量%酢酸カリ水溶液1400重量部に30分間浸漬した。次いで濾過し、乾燥して添着タイプの活性炭繊維を得た。

【0026】比較例3

実施例1と同様な操作で、カリ含有量が0.1重量%となるカリウム金属成分担持活性炭を調製した。

【0027】＜物性評価＞実施例1～2および比較例1～3で得られた5つの活性炭繊維につき、化学分析、

10 BET比表面積を測定して物性評価し、その結果を表1に示した。

【0028】

【表1】

ノボラック型フェノール樹脂（群栄化学工業（株）社製品）100重量部をエタノール400重量部に溶解してフェノール樹脂のエタノール溶液を得た。このフェノールエタノール溶液に水酸化カルシウム粉末を加え、ボールミルで十分に攪拌混合し、次いでロータリーエバポレーターにより減圧乾燥して、カルシウム含有フェノール樹脂を得た。得られたカルシウム含有フェノール樹脂を常法により遠心紡糸（直径14 μ m）してフェノール樹脂繊維を得た。得られた上記繊維をホルムアルデヒドに20分間浸漬させた後、昇温速度0.5℃/分で800℃まで加熱し30分間保持して焼成し、8時間加熱して硬化させた。得られた硬化繊維をカーボクロスに包み、横型管状炉にて窒素気流中、昇温速度5℃/分で800℃まで加熱し30分間保持して焼成し、炭素化した。次いで、窒素ガスをキャリアガスとして水蒸気に切り替え800℃で1.5時間保持して賦活処理し、カルシウム金属成分担持活性炭を得た。

40 【0033】実施例4

ノボラック型フェノール樹脂（群栄化学工業（株）社製品）100重量部をエタノール400重量部に溶解してフェノール樹脂のエタノール溶液を得た。一方、水酸化ナトリウムのエタノール溶液を調製し、その所定量をフェノールエタノール溶液に混合し、十分攪拌した。次いで、ロータリーエバポレーターにより減圧乾燥して、ナトリウム含有フェノール樹脂を得た。得られたナトリウム含有フェノール樹脂を常法により遠心紡糸（直径14 μ m）してフェノール樹脂繊維を得た。得られた上記繊維をホルムアルデヒドに20分間浸漬させた後、昇温

速度0.5℃/分で800℃まで加熱し30分間保持して焼成し、8時間加熱して硬化させた。得られた硬化繊維をカーボクロスに包み、横型管状炉にて窒素気流中、昇温速度5℃/分で800℃まで加熱し30分間保持して焼成し、炭素化した。次いで、窒素ガスをキャリアガスとして水蒸気に切り替え800℃で1.5時間保持して賦活処理し、ナトリウム金属成分担持活性炭を得た。

【0034】実施例5

ヤシ殻原料に所定量の20重量%水酸化カリウム溶液を添加し、十分攪拌混合し、さらに粉砕した。これをカーボクロスに包み、横型管状炉にて窒素気流中、昇温速度5℃/分で700℃まで加熱し30分間保持して焼成し、炭素化した。次いで、窒素ガスをキャリアガスとして水蒸気に切り替え700℃で1.5時間保持して賦活

表 2

| 測定項目 | 実施例 | | | 比較例 |
|-----------------------------|------|------|------|-----|
| | 3 | 4 | 5 | 4 |
| Ca含有率 (重量%) | 5.1 | — | — | 5.2 |
| Na含有率 (重量%) | — | 4.8 | — | — |
| K含有率 (重量%) | — | — | 5.3 | — |
| 比表面積 (m ² /g) | 1265 | 1185 | 1195 | 831 |

【0038】＜脱臭試験＞試験カラム（直径25mmφ）に実施例3～5および比較例4で得られた4つの活性炭試料1.5gをそれぞれ充填した。次いで、酸性ガスを大気で希釈して30ppmに調整して下記の測定条件で通過させた。このときの温度、湿度はそれぞれ20℃、15～20%とほぼ一定になるようにした。この時のカラムの入口、出口のガス濃度を測定し、ガス吸着率を求め、結果を図2に示した。

【0039】測定条件

空間速度 25000hr⁻¹
 測定ガス 塩酸
 測定方法 ガス検知管法
 希釈ガス 大気
 ガス濃度 約30ppm
 カラム 直径25mm、長さ300mm
 試料充填層高 49mm
 温度 20～25℃
 湿度 15～20%
 ガス流量 10リットル/分
 面風速 0.34m/秒

【0040】図2から判るように、比較例4において

* 処理をした。さらに、得られた活性炭を粉砕し、0.5重量%カルボキシメチルセルローズ溶液を適量添加して、十分混練した後、3mmφの押出成形機を用いて、3～7mmのペレットを調製し、120℃で1時間乾燥して活性炭試料を得た。

【0035】比較例4

比較例1で得られた活性炭素繊維100重量部を20重量%水酸化ナトリウム水溶液1400重量部に30分間浸漬した。次いで、濾過し乾燥してナトリウム金属成分添着活性炭を得た。

【0036】＜物性評価＞実施例3～5および比較例4で得られた4つの活性炭につき、化学分析、BET比表面積を測定して物性評価し、その結果を表2に示した。

【0037】

【表2】

は、時間の経過とともに塩酸除去率が急激に低下する。これに対して本発明の実施例3、4および5の活性炭素は、長時間の使用においても塩酸除去率の低下は少なかった。

【0041】

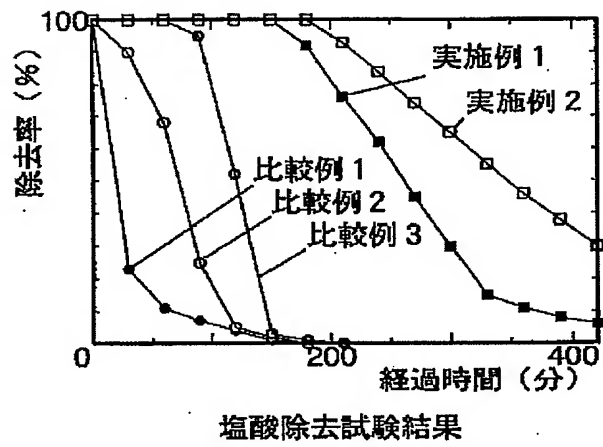
【発明の効果】本発明に係る酸性ガス吸着用活性炭は、従来の添着型薬剤担持活性炭に比べて、細孔容積の閉塞などがなく高比表面積を維持したものである。よって、高度な有機系ガスの吸着能力を保持し、担持したアルカリ金属成分と相まって活性炭単独では吸着能力の劣る各種酸性ガスに対しても脱臭能が著しく、特に繊維状の活性炭にいたっては、速い吸着速度で吸着し、低汚染物質においても、長期間優れた吸着性能を維持するものである。また、本発明に係る製造方法によれば、かかる脱臭性活性炭を工業的に有利に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～2および比較例1～3で得られた活性炭の塩酸ガス吸着率を示す図である。

【図2】実施例3～5および比較例4で得られた活性炭の塩酸ガス吸着率を示す図である。

【図1】



【図2】

